

1/1 DWPX(C) Thomson Derwent

AN - 1977-72869Y [41]

TI - Recovery of waste polyvinyl chloride as fine particles - using a chlorinated organic solvent, giving PVC for recycling

DC - A14 A35

PA - (SOLV) SOLVAY & CIE

PN - FR2337164 A 19770902 DW1977-41 *

PR - 1976FR-0000203 19760105

IC - C08J-011/04

AB - FR2337164 A

Waste PVC is recovered by first dissolving the PVC in a chlorinated organic solvent, pref. 1,2-dichloroethane,

pref. at atmospheric press. and at a temp. near to the solvent b.pt.

This soln., contg. pref., 25-100 gPVC/l,

is added, with vigorous stirring, to water contg. a surfactant, pref.

0.1-5 g/l polyvinyl alcohol, so as to

form a suspension.

- An azeotropic distn. of the mixt. is carried out, pref. at atmospheric press., and PVC precipitates as fine

particles in suspension in water. These particles can then be sepd.

and purified.

- PVC produced by this method is in fine particle form which can easily be re-cycled.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 337 164

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 00203

(54) Procédé pour la récupération de déchets de polychlorure de vinyle.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 J 11/04.

(22) Date de dépôt 5 janvier 1976, à 11 h.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 30 du 29-7-1977.

(71) Déposant : Société anonyme dite : SOLVAY & CIE, résidant en Belgique.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire :

La présente invention concerne un procédé pour la récupération de déchets de polychlorure de vinyle sous forme de fines particules qui peuvent être aisément recyclées dans les techniques classiques de mise en oeuvre du polychlorure de vinyle.

5 On a déjà proposé diverses techniques pour réutiliser les déchets de polychlorure de vinyle produits durant la transformation de cette résine en des articles finis. Toutefois, la majorité de ces techniques ne permettent la récupération de cette résine que sous une forme plus ou moins dégradée de sorte que le produit ainsi récupéré ne peut être utilisé que pour des applications peu
10 nobles et peu rentables.

Ainsi, on a par exemple proposé de granuler ces déchets et de les mélanger avec des déchets de bois en vue de la production de panneaux pouvant se substituer au bois. Les panneaux ainsi produits sont toutefois de qualité assez aléatoire et leur aspect est assez quelconque du fait de la dégradation thermique subie par la résine.
15

Par ailleurs, on a proposé dans le brevet français 1 379 042, déposé le 9 octobre 1963 au nom de MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI SI CHIMIEI, de récupérer des polymères en solution dans des solvants organiques en introduisant ces solutions dans de l'eau chaude contenant un agent de stabilisation de façon
20 à former une dispersion puis un procédant à une distillation azéotropique afin de récupérer les particules de polymère précipité sous forme d'une suspension dans l'eau.

La Demanderesse a tenté d'appliquer ce mode opératoire à la récupération des déchets de polychlorure de vinyle en essayant de dissoudre ces déchets dans
25 un solvant organique.

La Demanderesse a constaté alors que cette transposition ne conduit pas nécessairement à la formation de fines particules de polymère facilement récupérables et permettant un recyclage sans problème.

Ainsi, en utilisant comme solvant le tétrahydrofurane qui est réputé être
30 un excellent solvant du polychlorure de vinyle, la Demanderesse a constaté qu'on obtient toujours une précipitation du polychlorure de vinyle sous forme de filaments qui ne peuvent être recyclés. De même, elle a constaté que les alcools et d'autres solvants classiques du polychlorure de vinyle ne permettent nullement la récupération de ce matériau sous une forme acceptable.

35 Après de nombreuses tentatives décevantes, la Demanderesse est néanmoins parvenue à maîtriser cette technique de récupération et à l'appliquer correctement à la récupération sous une forme acceptable du polychlorure de vinyle qui est une matière thermoplastique de faible stabilité thermique.

La présente invention concerne dès lors un procédé pour la récupération

de déchets de polychlorure de vinyle qui consiste à dissoudre les déchets dans un solvant organique, à introduire la solution ainsi formée dans de l'eau sous agitation et contenant un agent tensioactif, à soumettre le mélange à une agitation intense de façon à former une suspension de fines gouttelettes de solution dans l'eau et à soumettre cette suspension à une distillation azéotropique en vue de précipiter le polychlorure de vinyle sous forme de fines particules en suspension dans l'eau dans lequel le solvant mis en oeuvre est un solvant chloré.

La Demanderesse a en effet constaté que cette classe de solvants est la seule qui permette d'atteindre le résultat visé.

Par solvant chloré, la Demanderesse entend désigner tous les produits organiques contenant au moins un atome de chlore par molécule et qui sont liquides dans un domaine de température situé à l'intérieur de la zone comprise entre 20 et 200°C à des pressions inférieures à 5 kg/cm². Des exemples de pareils solvants sont le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le trichloréthylène, le perchloréthylène, les dichloréthanes et le 1,1,1-trichloréthane. Parmi ces solvants la Demanderesse accorde sa préférence au 1,2-dichloréthane qui permet d'atteindre les meilleurs résultats.

Sous la dénomination de déchets de polychlorure de vinyle, la Demanderesse entend désigner non seulement les déchets constitués de l'homopolymère du chlorure de vinyle mais encore les déchets constitués par des copolymères du chlorure de vinyle contenant au moins 50 % molaires de ce composé. Ces déchets peuvent en outre contenir des additifs usuels tels que des stabilisants, des plastifiants, des colorants, etc. Lorsque ces déchets sont contaminés par des déchets en d'autres matériaux, tels que du métal, du verre, du papier ou d'autres matières plastiques, il est souvent préférable au préalable d'isoler les déchets de polychlorure de vinyle par les méthodes conventionnelles telles que la séparation magnétique, l'éluviation, la flottation, etc.

La dissolution des déchets dans le solvant chloré peut être effectuée dans une gamme de pression comprise entre 0,5 et 5 kg/cm². De préférence elle est effectuée à pression atmosphérique et à une température aussi voisine que possible de la température d'ébullition du solvant. Ainsi, lorsque le solvant est le 1,2-dichloréthane, on préfère effectuer la dissolution à une température comprise entre 70 et 83,5°C.

Afin de faciliter cette dissolution, il est préférable d'introduire les déchets progressivement dans le solvant chaud soumis à une agitation intense par exemple au moyen d'un agitateur à hélice.

La quantité de déchets pouvant être dissoute dans le solvant utilisé dépend évidemment du pouvoir dissolvant de ce solvant et de la température de dissolution. Il convient, en outre, d'éviter la formation de solutions trop

visqueuses. Lorsque le solvant mis en oeuvre est le 1,2-dichloréthane, la quantité de déchets dissoute par litre de solvant est de préférence comprise entre 25 et 100 g.

La solution est introduite dans de l'eau soumise à une agitation intense 5 afin de former une fine suspension ou émulsion de gouttelettes de solvant dans l'eau.

La quantité de solution introduite dans l'eau est de préférence telle que le rapport entre le volume d'eau et le volume de solution varie entre 1/1 et 5/1.

10 Ainsi qu'il a été dit cette eau contient un agent tensioactif. Cet agent est par exemple de l'alcool polyvinyle mais il est bien évident que d'autres agents tensioactifs conventionnels peuvent également convenir. La Demanderesse préfère que la quantité d'agent tensioactif contenu dans l'eau varie entre 0,1 et 5 g/l.

15 On procède alors à la distillation azéotropique qu'on peut effectuer sous des pressions comprises entre 0,5 et 5 kg/cm², de préférence à la pression atmosphérique. Les vapeurs de solvant et d'eau dégagées sont condensées dans un réfrigérant et récupérées. Le solvant ainsi distillé est séparé de l'eau par décantation en vue de sa récupération et de son recyclage.

20 Lors de cette distillation, on constate que le polychlorure de vinyle précipite sous forme de fines particules qui restent en suspension dans le milieu liquide.

En fin de distillation azéotropique, c'est-à-dire lorsque la presque totalité du solvant est éliminée par distillation, la température du milieu 25 soumis à la distillation se stabilise à 100°C (ébullition de l'eau). Il est souhaitable alors de poursuivre la distillation à cette température durant quelques minutes afin d'éliminer les dernières traces de solvant absorbé, dans les particules de polymère précipité.

Après avoir arrêté la distillation et l'agitation, les particules de 30 polymère en suspension dans l'eau peuvent être récupérées par tout moyen tel que la filtration, la centrifugation, etc. et le polymère récupéré peut être soumis à des opérations complémentaires d'épuration.

Le procédé conforme à l'invention est par ailleurs illustré par l'exemple de réalisation pratique qui va suivre, étant bien entendu que cet exemple ne limite en rien la portée de l'invention.

Exemple

On dissout 50 g de déchets de polychlorure de vinyle provenant d'une installation de moulage de flacons par extrusion soufflée dans 1 litre de 1,2-dichloréthane se trouvant dans une cuve de dissolution équipée d'une

colonne à reflux. La dissolution est effectuée à la pression atmosphérique, le solvant étant porté à 83,5°C et étant maintenu en agitation par un agitateur à hélice. Après un quart d'heure, on introduit dans une autre cuve agitée, la solution formée dans deux litres d'eau contenant 1 g/l d'alcool polyvinyle. On procède alors à la distillation azéotropique de ce milieu maintenu sous agitation intense jusqu'à élimination pratiquement totale du solvant, la fin de la distillation azéotropique étant indiquée par une augmentation de la température du milieu qui passe de 73,5°C (température d'ébullition de l'azéotrope) à 100°C (température d'ébullition de l'eau). On poursuit alors la distillation durant environ quinze minutes afin d'éliminer les dernières traces de solvant.

Les particules de polychlorure de vinyle précipitées et en suspension dans l'eau sont alors récupérées par filtration. On constate que ces particules ont une dimension de l'ordre de quelques microns et sont d'une excellente qualité.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé pour la récupération de déchets de polychlorure de vinyle dans lequel on dissout ces déchets dans un solvant organique, on introduit sous agitation intense la solution ainsi formée dans de l'eau contenant un agent tensioactif, de façon à former une suspension et on soumet cette suspension à une distillation azéotropique en vue de précipiter le polychlorure de vinyle sous forme de fines particules en suspension dans l'eau, caractérisé en ce que le solvant mis en oeuvre est un solvant chloré.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant est le 1,2-dichloréthane.

3 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent tensioactif est de l'alcool polyvinyle.

4 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de déchets dissous par litre de solvant varie entre 25 et 100 g.

5 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de solution introduite dans l'eau est telle que le rapport entre le volume d'eau et le volume de solution varie entre 1/1 et 5/1.

6 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité d'agent tensioactif contenu dans l'eau varie entre 0,1 et 5 g/l.